

FU



REC'D 27 MAR 2000

WIPO

PCT

EP 00/1312

Bescheinigung

Die Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien in Düsseldorf/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Reinigungsmittel für harte Oberflächen"

am 27. Februar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 11 D 1/83 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 25. Oktober 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 08 563.3

Nietied.

Patentanmeldung
H 3888

Reinigungsmittel für harte Oberflächen

24. Februar 1999

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Reinigungsmittel für harte Oberflächen mit einer ternären Tensidmischung und Elektrolytsalzen sowie die Verwendung dieser Mischungen zur Reinigung und antistatischen Ausrüstung von lackierten Metalloberflächen, insbesondere Karosserien und Karosserieteilen.

Stand der Technik

In Zeiten gestiegenen ökologischen Bewußtseins verliert die Handwäsche von Kraftfahrzeugen auch für den privaten Fahrzeughalter an Bedeutung, da mit dem Eintrag von ölverschmutztem Abwasser in die Kanalisation eine erhebliche Kontamination der Umwelt verbunden ist. Im Gegenzug nimmt die Wäsche an speziellen Stationen zu, die entweder über abgeschlossene Systeme zum Auffangen des Waschwassers oder spezielle Ölabscheider verfügen. Neben den sogenannten „Waschstraßen“, bei denen die Fahrzeuge nacheinander beispielsweise über ein Kettentransportsystem an einer Abfolge von Wasch-, Bürsten- und Trockenstationen vorbeigeführt werden, erleben Selbstbedienungsanlagen besondere Konjunktur, bei denen die Kunden ihre Fahrzeuge mit einem Hochdruckwasserstrahl reinigen können, dem auf Wunsch ein Strom einer wäßrigen Waschmittelzubereitung zugeschaltet werden kann. In diesem Zusammenhang wurde jedoch festgestellt, daß lackierte Metalloberflächen, insbesondere solche, die weiße oder rote Farbstoffpigmente enthalten, die Tendenz zeigen, durch elektrostatische Aufladung Flugstaub anzuziehen, der durch Wasserkraft alleine nicht zu entfernen ist.

In diesem Zusammenhang sei auf die Deutsche Patentanmeldung **DE 19719696 A1 (Henkel)** verwiesen, aus der bereits feste Zubereitungen für die Reinigung von Automobilkarosserien bekannt sind, die Mischungen von Alkylsulfaten, Alkoholethoxylaten und Alkylphosphaten zusammen mit Elektrolytsalzen offenbaren. Diese Mittel des Stands der Technik sind in ihrem Leistungsvermögen jedoch nicht völlig zufriedenstellend.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat folglich darin bestanden, feste Mittel für die Reinigung harter Oberflächen zur Verfügung zu stellen, die sich auch in kaltem Wasser leicht lösen, ein ausgezeichnetes Reinigungsvermögen, vorzugsweise für Ölschmutz, aufweisen und gleichzeitig lackierten Metalloberflächen, insbesondere Karosserien und Karosserieteilen, eine antistatische Ausrüstung verleihen, die eine Wiederanschmutzung erschweren.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Feststoffzubereitungen, enthaltend

- (a) Alkyl- und/oder Alkenylsulfate,
- (b) Alkoholpolyethylenglycolether,
- (c) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und
- (d) Elektrolytsalze.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch bei niedrigen Temperaturen spontan und vollständig in Wasser auflösen und dann ein Reinigungsmittel ergeben, mit dessen Hilfe man beispielsweise Kraftfahrzeuge, aber auch andere lackierte Metalloberflächen, rasch und effektiv von Fett- und Ölrückständen sowie weiteren Verschmutzungen reinigen kann. Gleichzeitig verleihen die Mittel den so behandelten Teilen eine antistatische Ausrüstung, die eine Wiederanschmutzung deutlich erschwert. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß das gute Reinigungsvermögen ganz wesentlich auf einen synergistischen Effekt zwischen den Glykosiden und den Elektrolytsalzen, insbesondere den anorganischen Phosphaten zurückzuführen ist.

Alkyl- und/oder Alkenylsulfate

Unter Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, die auch häufig als Fettalkoholsulfate bezeichnet werden und die Tensidkomponente (a) bilden, sind die Sulfatierungsprodukte primärer Alkohole zu verstehen, die der Formel (I) folgen,

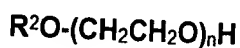


in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele für Alkylsulfate, die Sinne der Erfindung Anwendung finden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol,

Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen, die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Die Sulfatierungsprodukte können vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze, und insbesondere ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Alkylsulfatpulver oder -nadeln auf Basis von C_{16/18}-Talgfettalkoholen bzw. pflanzlichen Fettalkoholen vergleichbarer C-Kettenverteilung in Form ihrer Natriumsalze.

Alkoholpolyethylenglycolether

Alkoholpolyethylenglycolether, die als Komponente (b) in Frage kommen, stellen nichtionische Tenside dar, die großtechnisch durch Anlagerung von Ethylenoxid an primäre, lineare oder verzweigte Alkohole hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung kommen vor allem Alkoholpolyethylenglycolether in Betracht, die der Formel (II) folgen,

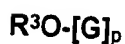


(II)

in der R¹ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 1 bis 50 steht. Typische Beispiele sind die Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 50 und insbesondere 20 bis 30 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Die Alkoholpolyglycolether können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Adukten von durchschnittlich 20 bis 30 Mol Ethylenoxid an technische C_{12/14}- bzw. C_{12/18}-Kokosfettalkoholfractionen oder Talgfettalkohol.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside bilden die Tensidkomponente (c) und stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (III) folgen,



(III)

in der R^3 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften **EP-A1 0301298** und **WO 90/03977** verwiesen. Die Alkyl- und/oder Alkenyloglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (III) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^3 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8-C_{10} ($DP = 1$ bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8-C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole ($DP = 1$ bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^3 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Elektrolytsalze

Als Elektrolytsalze, die die Hauptbestandteile der erfindungsgemäßen Mittel darstellen, kommen beispielsweise Alkali- und/oder Erdalkaliphosphate, -hydrogenphosphate, -carbonate, -hydrogencarbonate, -sulfate, -silicate, -acetate, -citrate und dergleichen in Betracht. Typische Beispiele sind Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat, Natriumhydrogenphosphat, Kaliumhydrogenphosphat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Calciumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Calciumsulfat, Natriummetasilicat, Kaliummetasilicat, Na-

triumacetat, Kaliumacetat, Magnesiumacetat, Calciumacetat, Natriumcitrat und/oder Kaliumcitrat. Des weiteren kommen als Elektrolytsalze auch Alumosilicate wie die als Waschmittelbuilder bekannten Zeolithen in Frage.

Organische Builder

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Zubereitungen zur weiteren Verbesserung des Ablaufverhaltens an den harten Oberflächen organische Builder, wie beispielsweise Ethylenediamintetraacetat (EDTA), Nitrilotriacetat (NTA), Citronensäure und dergleichen. Insbesondere für feste Zubereitungen hat sich ferner die Mitverwendung von sulfonierten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Versa® TL-3 von der Firma National Starch & Chemical Ltd. im Handel sind, als besonders vorteilhaft erwiesen. Die Anionpolymeren werden in der Regel in Mengen von 1 bis 25, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - eingesetzt.

Reinigungsmittel

Als optimal haben sich für die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe praktisch wasserfreie Zubereitungen erwiesen, die - bezogen auf den Feststoffanteil -

- (a) 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenylsulfate,
- (b) 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-% Alkoholpolyethylenglycolether,
- (c) 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenylpolyglykoside,
- (d) 80 bis 90, vorzugsweise 85 bis 88 Gew.-% Elektrolytsalze und
- (e) 0 bis 25, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% Builder

enthalten, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen. Die Mittel weisen dabei einen Wassergehalt von weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-% und einen pH-Wert im Bereich von 9 bis 12 auf. Die Herstellung der Zubereitungen kann nach bekannten Verfahren erfolgen, d.h. in seiner einfachsten Form werden Pulvergemische mit Schüttgewichten im Bereich von 650 bis 750 g/l in einem Mischer, beispielsweise der Firma Schugi hergestellt. Grundsätzlich können natürlich auch die für die Herstellung von Waschpulvern bekannten Großprozesse herangezogen werden, also beispielsweise die Trocknung von wäßrigen Slurries mit heißen Gasen (Sprühtrocknung) oder überhitztem Wasserdampf (Wasserdampftrocknung) im Gegenstrom, die Agglomeration in der Wirbelschicht (SKET-Granulierung), die gleichzeitige Granulierung und Trocknung im horizontalen Dünnschichtverdampfer („Flash-Drying“) und dergleichen. Neben den genannten Inhaltsstoffen können

die Zubereitungen noch weitere Tenside, beispielsweise Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate, Sorbitan-ester, Polysorbate, Aminethoxylate, quaternierte Aminethoxylate, Esterquats oder Betaine sowie gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren, Siliconöle und Guerbetalkohole enthalten.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Mittel lösen sich auch in der Kälte leicht in Wasser, reinigen lackierte Metalloberflächen auch von hartnäckig anhaftenden Verschmutzungen und rüsten diese gegen Wiederschmutzung antistatisch aus. Demzufolge können sie natürlich auch als wäßrige Konzentrate mit einem Feststoffgehalt im Bereich von 15 bis 50 Gew.-% oder aber in einer Anwendungsverdünnung von 5 bis 15 Gew.-% in den Handel gelangen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ihre Verwendung für die gleichzeitige Reinigung und antistatische Ausrüstung von lackierten Metalloberflächen, insbesondere von Karosserien und Karosserieteilen.

Beispiele

Zur Bewertung der anwendungstechnischen Eigenschaften wurden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 1 bis 3 sowie die Vergleichsmischungen V1 bis V3 hinsichtlich ihrer Reinigungsleistung, der antistatischen Ausrüstung und des Ablaufverhaltens beurteilt. Die Beurteilung des Reinigungsvermögens erfolgte dergestalt, daß ein rotlackiertes Blech (10 x 10 cm) mit 5 g Schmieröl bestrichen und dann 20 s mit einer 5 Gew.-%igen wäßrigen Lösung der Testsubstanzen in Form eines scharfen Wasserstrahls („kärchern“) behandelt wurde. Anschließend wurde der Rückstand verascht, ausgewogen und zur ursprünglich aufgetragenen Menge Öl ins Verhältnis gesetzt, d.h. je niedriger der Wert, desto höher die Leistung. Die antistatische Ausrüstung wurde an Hand rotlackierter Bleche über den Weg der Leitfähigkeit bestimmt. Je höher der gefundene Widerstand ist, um so besser ist die antistatische Aufladung und um so geringer ist die Tendenz durch Flugstaub wieder zu verschmutzen. Das Ablaufverhalten wurde subjektiv bestimmt. (+++) steht dabei für sehr rasches, (-) für langsames Abfließen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1
Feststoffzubereitungen und anwendungstechnische Eigenschaften

Zusammensetzung / Performance	1	2	3	V1	V2	V3
C _{12/16} -Alkylsulfat-Na-Salz	5,0	5,0	4,0	0	5,0	0
C _{16/18} -Talgfettalkohol+25EO	3,0	3,0	4,0	0	0	5,0
C _{12/14} -Kokosalkyloligoglucosid	1,0	2,0	2,0	5,0	0	0
Natriumtripolyphosphat	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Natriummetasilicat	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Natriumcarbonat	26,0	24,0	24,0	30,0	30,0	30,0
Versa TL-3*	-	2,0	2,0	-	-	-
Reinigungsleistung [%]	10	10	10	44	35	37
Leitfähigkeit [mS]	7,9	8,5	8,5	2,3	0,3	0,2
Ablaufverhalten	++	+++	+++	-	-	-

*) Sulfoniertes Styrol/MSA-Copolymer, Natriumsalz

Patentansprüche

1. Mittel für die Reinigung harter Oberflächen, enthaltend

- (a) Alkyl- und/oder Alkenylsulfate,
- (b) Alkoholpolyethylenglycolether,
- (c) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und
- (d) Elektrolytsalze.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (a) Alkyl- und/oder Alkenylsulfate der Formel (I) enthalten,



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (b) Alkoholpolyethylenglycolether der Formel (II) enthalten,



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 1 bis 50 steht.

Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (c) Alkyl- und Alkenyloligoglykoside der Formel (III) enthalten,



in der R^3 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

5. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (d) Alkali- und/oder Erdalkaliphosphate, -hydrogenphosphate, -carbonate, -hydrogen-carbonate, -sulfate, -silicate, -acetate und/oder -citrate enthalten.

6. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie weiterhin organische Buildersubstanzen enthalten.
7. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie - bezogen auf den Feststoffanteil -
 - (a) 1 bis 10 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenylsulfate,
 - (b) 1 bis 10 Gew.-% Alkoholpolyethylenglycolether,
 - (c) 1 bis 10 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
 - (d) 80 bis 90 Gew.-% Elektrolytsalze und
 - (e) 0 bis 25 Gew.-% Builder

enthalten, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

8. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie einen Wassergehalt von weniger als 5 Gew.-% aufweisen.
9. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie einen Wasseranteil von 5 bis 50 Gew.-% aufweisen.
10. Verwendung von Mitteln nach Anspruch 1 zur gleichzeitigen Reinigung und antistatische Ausrüstung von lackierten Metalloberflächen.

Reinigungsmittel für harte Oberflächen

Zusammenfassung

Vorgeschlagen werden Reinigungsmittel für harte Oberflächen, enthaltend

- (a) Alkyl- und/oder Alkenylsulfate,
- (b) Alkoholpolyethylenglycolether,
- (c) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und
- (d) Elektrolytsalze.

Die Mischungen sind auch in kaltem Wasser leicht löslich, zeigen ein ausgezeichnetes Reinigungsvermögen und verleihen lackierten Metalloberflächen eine antistatische Ausrüstung gegen Wiederschmutzung.

